

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

Alvarenga Baptista et al

Atty. Ref.: 2764-127

Serial No. To Be Assigned

Group: unknown

Filed: October 22, 2003

Examiner: unknown

For: PROCESS FOR FLUID CATALYTIC CRACKING OF  
HYDROCARBON FEEDSTOCKS WITH HIGH LEVELS  
OF BASIC NITROGEN

\* \* \* \* \*

October 22, 2003

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
PI 0205585-6	Brazil	29/October/2002

Respectfully submitted,

**NIXON & VANDERHYE P.C.**

By:   
Michelle N. Lester  
Reg. No. 32,331

MNL:slj  
1100 North Glebe Road, 8th Floor  
Arlington, VA 22201-4714  
Telephone: (703) 816-4000  
Facsimile: (703) 816-4100




**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
**Ministério do Desenvolvimento, da Indústria e Comércio Exterior.**  
**Instituto Nacional da Propriedade Industrial**  
**Diretoria de Patentes**

---

**CÓPIA OFICIAL**  
**PARA EFEITO DE REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE**

O documento anexo é a cópia fiel de um  
Pedido de Patente de Invenção  
Regularmente depositado no Instituto  
Nacional da Propriedade Industrial, sob  
Número PI 0205585-6 de 21/10/2002.

Rio de Janeiro, 23 de maio de 2003.

  
**GLÓRIA REGINA COSTA**  
Chefe do NUCAD  
Mat. 00449119

29001 1431 011231  
Protocolo

Número (21)

(Isto exclusivo do INPI)

## DEPÓSITO

Pedido de Patente ou de  
Certificado de Adição



PI0205585-6

depósito / /

e data de depósito)

01

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

### Depositante (71):

Nome: PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS

1.2 Qualificação: INDUSTRIA

1.3 CNPJ/CPF: 33.000.167/0819-42

1.4 Endereço completo: Av. República do Chile, 65 Centro Rio de Janeiro RJ BRASIL

1.5 Telefone: 3865-6108

FAX : 3865-6794

☐ continua em folha anexa

### 2. Natureza:

☒ 2.1 Invenção ☐ 2.1.1 Certificado de Adição ☐ 2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: INVENÇÃO

### 3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):

PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGAS DE HIDROCARBONETOS COM ALTOS TEORES DE NITROGÊNIO BÁSICO

☐ continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão do pedido nº. , de / /

### 5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:

Nº de depósito Data de Depósito / / (66)

### 6. Prioridade - O depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito
		/ /
		/ /
		/ /

☐ continua em folha anexa

**7. Inventor (72):**

( ) Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)  
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: CLAUDIA MARIA DE LACERDA ALVARENGA BAPTISTA

7.2 Qualificação: ENGENHEIRA QUÍMICA

7.3 Endereço: RUA AMARAL, 47 APT. 201 RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

7.4 CEP:

7.5 Telefone 598-6676

☒ continua em folha anexa

**8. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:**

☐ em anexo

**9. Declaração de divulgação anterior não prejudicial (Período de graça):**

( ) 12 da LPI e item 2 do ato Normativo nº 127/97:

☐ em anexo

**10. Procurador (74):**

10.1 Nome e CPF/CGC: JOSÉ CLÁUDIO VASQUEZ DE MESQUITA

217.820.087-72

10.2 Endereço CIDADE UNIVERSITÁRIA, QUADRA 7, ILHA DO FUNDÃO RIO DE JANEIRO RJ

10.3 CEP:

10.4 Telefone 3865-6023

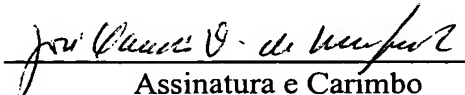
**11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):**  
(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	22 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.2 Procuração	2 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	4 fls.
	11.3 Documentos de prioridade	0 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	1 fls.
	11.4 Doc. de contrato de trabalho	0 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
	11.9 Outros (especificar):				0 fls.
	11.10 Total de folhas anexadas:				30 fls.

**12. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras**

29/10/2002

Local e Data



Assinatura e Carimbo

JOSÉ CLÁUDIO V. DE MESQUITA

Metr.: 000.636-6

Nome: ELIZABETH MARQUES MOREIRA

Qualificação: ENGENHEIRA QUÍMICA

Endereço: RUA SOUZA LIMA, 385, APT. 701 COPACABANA RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

Cep: Telefone: 5986762

Nac: BRASILEIRA

Dt. Nasc.: / /

Cpf: 21186227753

03  
e

07

# PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGAS DE HIDROCARBONETOS COM ALTOS TEORES DE NITROGÊNIO BÁSICO

## CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção diz respeito a um processo para craqueamento catalítico fluido (FCC) de cargas de hidrocarbonetos com altos teores de nitrogênio básico em unidades de FCC (UFCC) dotadas de zonas de conversão ("risers") múltiplas. Mais especificamente, a invenção diz respeito a um processo para craqueamento catalítico fluido de cargas de  
10 hidrocarbonetos com diferentes teores de nitrogênio básico, que emprega uma rota de segregação das ditas cargas de hidrocarbonetos que são alimentadas em "risers" diferentes da UFCC dotada de "risers" múltiplos.

## FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

15 Nos petróleos brasileiros são crescentes as descobertas de óleos contendo altas concentrações de compostos nitrogenados básicos, aromáticos ou poliaromáticos, ramificados ou não, com predominância de estruturas químicas heterocíclicas, que se concentram nas frações de hidrocarbonetos de ponto de ebulição mais elevado tais como os gasóleos pesados (GOP), resíduos atmosféricos (RAT), resíduos de vácuo (RV),  
20 originários de processos de destilação, dentre outras, como o gasóleo pesado de coque (GPK), oriundo das unidades de coqueamento retardado, e ainda o óleo desasfaltado (ODES) que é um subproduto das unidades de produção de asfalto.

25 Os compostos nitrogenados de caráter básico, quando presentes em cargas de processos de craqueamento catalítico fluido, tendem a promover a desativação dos sítios ácidos do catalisador e aumentar o teor de coque depositado sobre o catalisador, com conseqüente perda de conversão e seletividade de produtos do processo.

30 O craqueamento catalítico fluido (FCC), é efetuado pelo contato dos hidrocarbonetos em uma zona de reação com um catalisador constituído de material particulado fino. As cargas mais comumente submetidas ao processo de FCC são, em geral, aquelas correntes de refinarias de petróleo provenientes de cortes laterais de torres de vácuo, denominadas gasóleo pesado de vácuo (GPV), as correntes provenientes das unidades de

coqueamento retardado, gasóleo pesado de coque (GPK) ou, mais pesadas que a anterior, provenientes do fundo de torres atmosféricas, denominadas de resíduo atmosférico (RAT), ou ainda misturas dessas correntes.

5 Estas correntes, com densidade tipicamente na faixa de 8 a 28° API, devem ser submetidas a um processo químico tal como o processo de craqueamento catalítico, que altere fundamentalmente sua composição, convertendo-as em correntes de hidrocarbonetos mais leves, de maior valor econômico.

10 Durante a reação de craqueamento, proporções substanciais de coque, subproduto da reação, são depositadas sobre o catalisador. O coque é um material de alto peso molecular, constituído de hidrocarbonetos que contêm, tipicamente, de 4 a 9% em peso de hidrogênio em sua composição. O catalisador recoberto de coque, geralmente denominado "catalisador gasto" pelos especialistas no assunto, é continuamente removido da zona reacional e substituído por catalisador essencialmente isento de coque  
15 proveniente da zona de regeneração.

Na zona de regeneração, em um vaso regenerador mantido a alta temperatura, procede-se à queima do coque que se encontra depositado na superfície e nos poros do catalisador. A eliminação do coque através de sua  
20 combustão permite a recuperação da atividade do catalisador e libera calor em quantidade suficiente para atender às necessidades térmicas das reações de craqueamento catalítico. A fluidização das partículas de catalisador por correntes gasosas permite o transporte de catalisador entre a zona de reação e a zona de regeneração e vice-versa. O catalisador, além  
25 de cumprir com sua função essencial de promover a catálise das reações químicas, é também o meio de transporte de calor do regenerador para a zona de reação.

A técnica contém muitas descrições de processos de craqueamento de hidrocarbonetos em uma corrente fluidizada de catalisador, com  
30 transporte de catalisador entre a zona de reação e a zona de regeneração, e queima de coque no regenerador.

Apesar da longa existência de processos de FCC, procuram-se, continuamente, técnicas que possam aperfeiçoar o processo, aumentando a produção de derivados de maior valor agregado, tais como nafta e GLP.

De modo geral, pode-se dizer que o objetivo principal dos processos de FCC é a maximização da produção desses derivados de maior valor.

Esta maximização é obtida basicamente, de duas maneiras. Uma, pelo aumento da assim chamada “conversão”, que corresponde à redução da produção de produtos pesados como o óleo clarificado e o óleo leve de reciclo. Outra, pela redução dos rendimentos de coque e gás combustível, ou seja, pela menor “seletividade” a esses produtos.

A menor produção desses dois últimos produtos, além de promover o aumento da produção de gasolina e GLP, aumentando a seletividade do processo a esses derivados, tem como conseqüências benéficas adicionais, a utilização de menores sopradores de ar e compressores de gás úmido, máquinas de grande porte e de grande consumo de energia, em geral limitantes da capacidade das UFCC.

É de conhecimento que um aspecto importante do processo é o contato inicial do catalisador com a carga, que tem uma influência decisiva sobre a conversão e a seletividade do processo em gerar produtos nobres. No processo de FCC, a carga de hidrocarbonetos pré-aquecida é injetada próximo à base de uma zona de conversão ou “riser”, onde entra em contato com o fluxo de catalisador regenerado, do qual recebe calor em quantidade suficiente para vaporizá-la e suprir a demanda das reações endotérmicas que predominam no processo.

Após o “riser”, que é um tubo vertical alongado, cujas dimensões, em unidades industriais, são de cerca de 0,5 a 2,0m de diâmetro, por 25 a 40m de altura, onde ocorrem reações químicas, o catalisador gasto, com coque depositado em sua superfície e poros, é separado dos produtos da reação e enviado ao regenerador para queima do coque a fim de ter restaurada sua atividade e gerar o calor que, transferido pelo catalisador para o “riser”, será utilizado pelo processo.

As condições existentes no ponto de introdução da carga no “riser” são determinantes quanto aos produtos que se formam na reação. Nesta região ocorre a mistura inicial da carga com o catalisador regenerado, seu aquecimento até o ponto de ebulição de seus componentes e a vaporização da maior parte desses componentes. O tempo total de residência dos hidrocarbonetos no “riser” é cerca de 2 segundos. Para que se processem



as reações de craqueamento catalítico, é necessário que a vaporização da carga na região de mistura com o catalisador ocorra rapidamente, de forma a que as moléculas dos hidrocarbonetos vaporizados possam entrar em contato com as partículas de catalisador - cujo tamanho é de cerca de 60 micra - permeando pelos seus micro-poros, sofrendo o efeito de seus sítios ácidos que ensejam o craqueamento catalítico. A não consecução desta rápida vaporização resulta no craqueamento térmico das frações líquidas da carga.

É conhecido que o craqueamento térmico conduz à formação de subprodutos tais como o coque e o gás combustível, principalmente no craqueamento de cargas residuais. O coque, além de seu baixo valor comercial, obstrui os poros do catalisador. Portanto, o craqueamento térmico na base do "riser" compete de forma indesejável com o craqueamento catalítico, objetivo do processo.

A otimização da conversão da carga requer usualmente a máxima remoção do coque do catalisador no regenerador. A combustão do coque pode ser obtida em combustão parcial ou combustão total. Na combustão parcial, os gases produzidos pela combustão do coque são constituídos principalmente de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e o teor de coque no catalisador regenerado é da ordem de 0,1% a 0,2% em peso. Já na combustão total, realizada na presença de um maior excesso de oxigênio, praticamente todo o  $\text{CO}$  produzido na reação é convertido a  $\text{CO}_2$ . A reação de oxidação do  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  é fortemente exotérmica, fazendo com que a combustão total se passe com grande liberação de calor, resultando em temperaturas de regeneração muito elevadas. Entretanto, a combustão total produz catalisador contendo menos do que 0,07% e, de preferência, menos do que 0,05 % em peso de coque, sendo sob esse aspecto mais vantajosa que a combustão parcial, além de evitar o uso de uma onerosa caldeira para posterior combustão do  $\text{CO}$ .

O aumento de coque no catalisador gasto resulta em um aumento de coque em combustão no regenerador por unidade de massa de catalisador circulado. Calor é removido do regenerador em unidades convencionais de FCC no gás de combustão e principalmente na corrente de catalisador quente regenerado. Um aumento no teor de coque sobre o catalisador gasto

aumenta a temperatura do catalisador regenerado e a diferença de temperatura entre o regenerador e o reator.

5 Portanto uma redução na vazão de catalisador regenerado para o reator, usualmente denominada circulação de catalisador, é necessária a fim de atender à demanda térmica do reator e a manter a mesma temperatura de reação. No entanto, a menor taxa de circulação de catalisador exigida pela maior diferença de temperatura entre o regenerador e o reator, resulta em redução da relação catalisador/óleo, diminuindo a conversão.

10 Assim, a circulação de catalisador do regenerador para o reator é definida pela demanda térmica do "riser" e pela temperatura que se estabelece no regenerador, função da produção de coque. Como o coque gerado no "riser" é afetado pela própria circulação de catalisador, conclui-se que o processo de craqueamento catalítico funciona em regime de balanço térmico, sendo, pelas razões apontadas, indesejável a operação em temperatura de regeneração muito elevada.

15 Via de regra, com os modernos catalisadores de FCC, as temperaturas do regenerador e, portanto, do catalisador regenerado, são mantidas abaixo de 760°C; preferencialmente abaixo de 732°C, já que a perda de atividade seria muito severa acima deste valor. Uma faixa operacional desejável é a de 685°C a 710°C. O valor inferior é ditado, principalmente, pela necessidade de garantir adequada combustão do coque.

20 Com o processamento de cargas cada vez mais pesadas, há uma tendência de elevar a produção de coque e a operação em combustão total exige a instalação de resfriadores de catalisador para manter a temperatura do regenerador em limites aceitáveis. Os resfriadores de catalisador, em geral, removem calor de uma corrente de catalisador proveniente do regenerador, devolvendo a esse vaso uma corrente de catalisador substancialmente resfriada.

30 Quanto às características fluido-dinâmicas do "riser", onde se processam as reações de craqueamento catalítico da presente invenção, o que se sabe é que partículas sólidas do catalisador são arrastadas, no meio reacional, durante o contato com a carga e outros materiais vaporizados.

Esses tipos de reatores normalmente têm uma forma tubular onde,

para se reduzir a produção de produtos secundários é preciso que se opere dentro de um regime de fluxo hidrodinâmico, de tal forma que a velocidade superficial do gás seja alta o suficiente para provocar um fluxo de catalisador na mesma direção da carga e dos outros vapores ali existentes.

- 5 Ou seja, a carga líquida e vaporizada arrasta consigo as partículas de catalisador por todo o percurso no reator tubular.

Esses regimes de fluxo são conhecidos pelos técnicos no assunto como ("fast-fluidized bed"), regime de "riser", ou, mais genericamente como regime de transporte, que são os preferidos quando se trata de sistemas de  
10 reação que requeiram reatores de fluxo contínuo.

Em geral, para uma dada área da seção transversal de um reator tubular, que é função do diâmetro do mesmo, a concentração do catalisador, num reator de leito fluidizado, decresce com o acréscimo da velocidade superficial do gás. Quanto maiores forem as velocidades superficiais do gás,  
15 maiores serão as alturas requeridas pelo reator para permitir que uma dada quantidade de carga possa contatar a quantidade requerida de catalisador. Essas maiores velocidades superficiais de gás necessitam de uma maior relação L/D ("Length/Diameter"), ou razão de aspecto ("aspect ratio") do reator que é a razão entre a altura do reator e o diâmetro do mesmo.

Adicionalmente, em muitos casos, se deseja construir reatores de leito  
20 fluidizado com grandes áreas de seção transversal para que se tenham grandes vazões de carga num único reator. Entretanto, quando se aumenta o diâmetro do leito fluidizado, particularmente, em regime de transporte, tem de se aumentar também a altura do reator. Esse acréscimo de altura é  
25 exigido porque se requer uma certa altura mínima de reator (relação L/D) para que se alcance um padrão de fluxo plenamente desenvolvido que mais se aproxime do comportamento de um reator de fluxo contínuo.

No entanto, reatores de leito fluidizado de elevada relação L/D são caros, difíceis de construir e de manter porque têm de ter no topo, tanques  
30 de separação muito grandes e pesados, contendo, no seu interior, equipamentos igualmente pesados, que visam a capturar e controlar o fluxo de catalisador e de produtos do reator.

Finalmente, as UFCC com "risers" múltiplos, justamente por possuírem esta pluralidade de "risers" podem ter zonas de conversão de

cargas com menores diâmetros e assim manter uma relação L/D adequada para promover os necessários regimes de fluxo plenamente desenvolvidos, com uma altura de reator razoável.

5 O aumento da participação de petróleos de origem nacional, proveniente dos campos petrolíferos da Bacia Produtora de Campos, no litoral do Estado do Rio de Janeiro, trouxe alguns problemas de ordem técnica para a refinação de cargas de hidrocarbonetos oriundas destes petróleos, em particular os decorrentes da presença de compostos nitrogenados orgânicos de natureza básica que comprometem o  
10 desempenho dos catalisadores utilizados no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), o maior fornecedor de gasolina, diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP) para o consumo do país.

Os compostos nitrogenados orgânicos, de natureza básica, presentes no petróleo, são, predominantemente, constituídos pelas famílias das  
15 quinolinas, benzoquinolinas, alquilpiridinas, amidas, alquil e hidroxiquinolinas, acridinas e fenantridinas. Estruturalmente são compostos heterocíclicos aromáticos e poliaromáticos, ramificados ou não, que se acumulam nas frações mais pesadas advindas dos processos de separação do petróleo bruto, já mencionadas anteriormente. Um gásóleo pesado  
20 proveniente do petróleo de Cabiúnas pode apresentar cerca de 1000 partes por milhão (ppm) de nitrogênio básico.

Qualquer refinador ou especialista na área de refino de cargas de hidrocarbonetos reconhece os problemas decorrentes da presença de  
25 compostos nitrogenados de natureza básica nos processos de refino, em especial no processo de FCC: Os compostos nitrogenados básicos são responsáveis em grande parte pela desativação dos catalisadores de craqueamento, aumento do teor de coque, formação de goma na gasolina, em resumo, pela perda de capacidade da unidade de craqueamento catalítico com grandes prejuízos econômicos para o refinador.

30 Numa primeira tentativa de resolver o problema, ou de ao menos minimizá-lo, vários refinadores recorrem à mudança do catalisador utilizado nas unidades de craqueamento catalítico, na busca de um catalisador mais resistente à contaminação pelos compostos nitrogenados básicos. Como o catalisador de craqueamento catalítico em uso na grande maioria das

refinarias é constituído por um aluminossilicato cristalino de natureza ácida - uma zeólita, disperso em uma matriz de argila, o envenenamento do catalisador pelos compostos nitrogenados básicos ocorre exatamente pela neutralização dos centros ácidos da zeólita que são, em última instância, os centros ativos para o craqueamento das moléculas de hidrocarbonetos da carga.

Para fazer face à desativação promovida pelos compostos nitrogenados básicos, muitos fabricantes de catalisador de craqueamento catalítico têm oferecido a seus clientes catalisadores com maior número de centros ácidos, sejam estes provenientes de um maior teor de zeólita no catalisador ou mesmo pela utilização de matrizes com natureza ácida. Tal expediente pode funcionar bem quando o teor de nitrogenados básicos na carga de hidrocarbonetos é baixo, ou então, quando os nitrogenados básicos presentes têm baixo peso molecular.

Verifica-se, neste último caso, que os compostos nitrogenados básicos de baixo peso molecular apenas "envenenam", de modo reversível, os centros ácidos do catalisador e que, após a etapa de regeneração dos catalisadores de craqueamento catalítico, a atividade do catalisador de craqueamento é restaurada, momentaneamente, até que o catalisador assim regenerado entre novamente em contato com a carga de hidrocarbonetos contendo compostos nitrogenados básicos. Entretanto, quando os compostos nitrogenados básicos são constituídos por compostos aromáticos, ou poliaromáticos, com peso molecular mais alto, como é o caso dos compostos nitrogenados básicos presentes, por exemplo, no GPK, a deposição das moléculas destes compostos nitrogenados básicos na superfície das partículas do catalisador é irreversível, pois neutraliza os centros ácidos e reduz a área específica do catalisador, que perde atividade e seletividade. Esta não é, portanto, uma solução adequada para as unidades de craqueamento catalítico fluido que processam cargas pesadas de hidrocarbonetos com estas características de nitrogênio básico.

Estudos experimentais realizados em unidade piloto multipropósito de FCC da Requerente, para avaliar a proposta de múltipla injeção em "riser" descrita na patente CN 1088246 A, do Petrochemical Research Institute da China Petrochemical Corp., para cargas ricas em contaminantes, revelaram

que a dita proposta era muito vantajosa para unidades industriais de FCC que processam gasóleo de coque, cujo teor de aromáticos, resinas e nitrogenados básicos é da ordem de 800 a 1000 ppm.

5 Estudos de amostragem de catalisadores em "risers" de uma unidade industrial de FCC, descritos por Waldir Martignoni et alii, em trabalho apresentado no Encontro Sul Americano de Refino, realizado em Manaus, AM, Brasil, em abril de 2000, comprovam que o catalisador apresenta maior atividade nos primeiros 15 metros do "riser", onde ocorre a maior parte da conversão do processo.

10 A injeção de cargas consideradas refratárias ao craqueamento, como por exemplo, GPK, em posições superiores ao bocal tradicional, aonde a maior parte da conversão do processo já ocorreu aumenta, significativamente, a conversão do processo a produtos nobres.

15 Paralelamente, estudos de tratamento ácido de GPK, efetuados em escala de bancada nos laboratórios do Centro de Pesquisas da Requerente, segundo os ensinamentos contidos na patente PI 9803585-1 A, da própria Requerente, revelaram que os compostos nitrogenados básicos presentes neste GPK apresentam uma reatividade bem mais acentuada do que a dos compostos existentes no gasóleo pesado de destilação direta (GOPDD),  
20 fato este que favoreceria uma desativação mais acentuada do catalisador.

Sabe-se também que o gasóleo pesado de coque é uma carga refratária ao craqueamento, visto ser o GPK uma fração oriunda de um processo térmico. A requerente realizou corridas em uma unidade protótipo de FCC, com vazão de carga de 200 kg/h, comprovando a queda na  
25 conversão do processo, quando a fração de GPK é misturada à carga do processo, conforme será mostrado no Exemplo 1 do presente relatório.

Em função da maior reatividade dos compostos nitrogenados básicos presentes no GPK e da menor craqueabilidade desta carga, em comparação com o gasóleo de vácuo, tem-se que a possibilidade de se ajustar condições  
30 operacionais diferenciadas para o GPK, principalmente a temperatura de reação, seria uma alternativa promissora para a otimização da unidade industrial. Esse ajuste de temperatura somente poderia ocorrer, caso esta corrente fosse processada em um "riser" secundário de uma unidade de FCC com dois ou mais "risers" distintos.

Outro benefício adicional alcançado com a dita segregação de cargas seria que o GOPDD segregado poderia entrar em contato com um catalisador mais ativo no "riser" principal, visto que o nitrogênio básico presente nas cargas mais contaminadas não neutralizaria os sítios ácidos deste catalisador neste "riser", porque estaria sendo carregado em outro "riser" secundário. Este efeito seria mais pronunciado do que o efeito observado com a múltipla injeção de carga em um mesmo "riser".

A patente US 6156189 descreve um tipo de injeção alternada, em ciclos rápidos de cargas, feitas em "risers" de unidades piloto de FCC de um ou mais "risers", que, à semelhança da presente invenção, se apresenta como uma alternativa para o processamento de misturas de cargas com diferentes propriedades, só que as cargas de diferentes propriedades são injetadas no mesmo "riser". Vale frisar que, industrialmente, este procedimento é de execução extremamente complicada, visto que a descrição da patente sugere a alternância das cargas em intervalos ou ciclos de 20 segundos a 2 minutos para atingir um aumento de conversão.

Diferentemente do estado da técnica, o processo da presente invenção envolve um processamento simultâneo, em unidades de craqueamento catalítico fluido com "risers" múltiplos, de cargas contendo teores diferenciados de contaminantes, notadamente nitrogênio básico, onde as ditas cargas contaminadas com os compostos de nitrogênio básico mais prejudiciais ao catalisador estão segregadas em um "riser" secundário.

Adicionalmente, a presente invenção compreende ainda a utilização de correntes de resfriamento em "riser" secundário, para ajuste da relação catalisador/óleo (CTO) nos "risers".

A proposta da presente invenção também garante que os sítios ácidos do catalisador em um "riser" principal ficam mais ativos ao longo de todo o comprimento do "riser", ampliando o efeito benéfico teoricamente alcançado pela patente do US 6156189.

Além do adicional benefício citado, o fato de se processar cargas segregadas, permite maior flexibilidade operacional, uma vez que se pode alterar a temperatura de reação em cada "riser" e modificar o balanço térmico, aumentando a CTO nos "risers".

Assim, apesar das propostas da literatura, a técnica ainda necessita

de um processo de craqueamento catalítico fluido que envolva um processamento simultâneo, em unidades de craqueamento catalítico fluido, em "risers" múltiplos, para cargas contendo teores diferenciados de contaminantes, notadamente nitrogênio básico, onde as cargas mais  
5 contaminadas são segregadas em "risers" secundários, esses "risers" sendo ainda resfriados por fluidos de resfriamento. Um processo de craqueamento catalítico fluido que apresenta tais características é descrito e reivindicado no presente pedido.

### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

10 A presente invenção trata de um processo para craqueamento catalítico fluido de cargas de hidrocarbonetos com altos teores de nitrogênio básico, em UFCC de "risers" múltiplos, operando com cargas A e B, em que o processo compreende as seguintes etapas:

15 a) colocar em contato com um catalisador zeolítico, no "riser" principal da UFCC, uma carga A de hidrocarbonetos que possua um teor de nitrogênio básico pelo menos 200 ppm inferior ao da carga B que está sendo processada em um "riser" secundário da mesma UFCC;

20 b) simultaneamente, colocar em contato com o mesmo catalisador zeolítico de a), em um "riser" secundário da UFCC, uma carga B de hidrocarbonetos que compreende uma mistura composta por 95 a 40% em volume, de correntes de hidrocarbonetos com teores de nitrogênio básico prejudicial ao catalisador de 1000 a 3500 ppm, e 5 a 60% em volume, de um fluido de resfriamento capaz de aumentar a circulação desse "riser" secundário e resfriar o regenerador, para  
25 ajustar o balanço térmico da UFCC e manter a circulação de catalisador no "riser" principal, em níveis adequados, de forma que a relação catalisador/óleo permaneça na faixa de 4,5 a 8,5;

c) manter a operação da UFCC dentro das condições de craqueamento catalítico.

30 d) recuperar produtos de reação craqueados com aumento da conversão de fundos, maior proporção de gasolina e GLP, ao mesmo tempo com redução da proporção de coque e gás combustível.

Portanto, a invenção provê a possibilidade de processar, simultaneamente, em "risers" distintos de uma mesma UFCC com "risers"



múltiplos, cargas segregadas de hidrocarbonetos, com diferentes teores de nitrogênio básico.

5 A invenção provê ainda um processo de craqueamento catalítico para cargas segregadas de hidrocarbonetos com diferentes teores de nitrogênio básico, que proporciona uma otimização nas taxas de conversão e seletividade do craqueamento.

10 A invenção provê ainda um processo de craqueamento catalítico para cargas segregadas de hidrocarbonetos com diferentes teores de nitrogênio básico onde é minimizada a produção de coque e gás combustível, enquanto é maximizada a produção de gasolina e GLP, resultando em maior economicidade do processo de FCC.

15 A invenção provê adicionalmente um processo que permite maior flexibilidade operacional, uma vez que se pode alterar a temperatura de reação em cada "riser" e modificar o balanço térmico, aumentando a CTO em ambos os "risers".

## **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

A FIGURA 1 anexa é uma representação esquemática simplificada de uma UFCC com "risers" múltiplos, útil no processo da invenção.

## **DESCRIÇÃO DETALHADADA DA MODALIDADE PREFERIDA**

20 De acordo com a invenção, o termo "riser múltiplo" significa que a unidade de FCC utilizada no processo da invenção tem pelo menos dois "risers", sendo possível, conforme a necessidade de craqueamento, a utilização de três "risers".

25 Ainda conforme a invenção, a carga A, a ser craqueada no "riser" principal, pode compreender uma mistura de várias correntes de carga, em quaisquer proporções, conforme for necessário para manter a diferença a menor, de pelo menos 200 ppm de nitrogênio básico da carga A para a carga B. A carga A pode assim ser constituída de uma corrente pura ou de uma corrente formada pela combinação de várias correntes.

30 As correntes de hidrocarbonetos pesados de A incluem teores de nitrogênio básico entre 200 e 3500 ppm a menos que a carga B.

A presente invenção compreende um processo para o craqueamento catalítico fluido de cargas de hidrocarbonetos pesados em unidades de FCC que possuem "risers" múltiplos. O presente processo é especialmente

dirigido para unidades de FCC que possuem, pelo menos, dois "risers", de diâmetros diferentes, para poderem processar duas cargas segregadas com diferentes teores de nitrogênio básico.

5 A UFCC útil no processo da invenção é um equipamento do estado da técnica, utilizado, por exemplo, na patente US 4874503.

A carga A de menor teor de nitrogênio básico é alimentada no "riser" principal da unidade, ou seja, no "riser" de maior diâmetro, que admite maior vazão de carga, enquanto a carga B rica em nitrogênio básico é segregada e alimentada, simultaneamente, em um "riser" secundário, de menor vazão.

10 O contato do maior volume de carga de hidrocarboneto no "riser" principal com o catalisador regenerado, livre da presença dos compostos que neutralizam os sítios ácidos do catalisador, favorece a conversão e a seletividade de processo, já que o nitrogênio básico mais prejudicial aos sítios ativos do catalisador, vai estar mais concentrado na carga do outro, ou outros, "riser(s)".

15 Simultaneamente, a carga B de maior teor de nitrogênio básico prejudicial ao catalisador, que é alimentada em "riser" secundário, é processada juntamente com um fluido de resfriamento para a carga B.

20 A adição desse fluido de resfriamento, que pode ser inerte ou não, objetiva o aumento da circulação no riser secundário, devido a um efeito de resfriamento transiente no riser, uma vez que a unidade possui um controle da temperatura do riser. Sendo assim, para que a temperatura do riser seja mantida constante após a introdução de uma corrente fria, a válvula de admissão de catalisador para o riser é aberta, com conseqüente aumento automático da circulação. O aumento da circulação de catalisador favorece o resfriamento do regenerador e conseqüentemente pode-se garantir que a circulação no riser principal seja mantida nos níveis normalmente processados, ou seja, a relação catalisador/ óleo pode ser mantida na faixa de 4,5 a 8,5 em ambos os "risers".

30 O fluido de resfriamento compreende entre 5 e 60% em volume da corrente B. A percentagem a ser adotada depende do tipo de fluido utilizado. No caso do uso de um inerte, como a água, a percentagem a ser utilizada é menor, uma vez que não há geração de coque, que é um dos produtos das reações de craqueamento. Como a queima do coque se processa no

regenerador, quanto maior a quantidade de coque gerada, maior a elevação da temperatura do regenerador.

5 Geralmente o fluido de resfriamento é uma fração de hidrocarbonetos leves com ponto de ebulição de 32 a 350°C e densidade a 20/4°C entre 0,7 e 1. Tais hidrocarbonetos compreendem em geral hidrocarbonetos em C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>. Alternativamente o resfriamento do regenerador pode ser alcançado com auxílio de água.

10 Note-se que a faixa de concentração requerida do fluido de resfriamento do "riser" secundário pode parecer muito ampla, mas ela reflete justamente a grande diferença que existe quando se admite o emprego de fluidos de propriedades intrínsecas tão diversas quanto a água e uma fração de hidrocarbonetos leves. Ou seja, se o processamento se der com água, que não reage, nas condições de processo, apenas uma pequena proporção da mesma, de 5 a 10%, em volume, é capaz de retirar o calor que se tem de tirar do "riser" para não alterar o balanço térmico da UFCC.

15 Já não se pode afirmar o mesmo quando se usa a nafta, por exemplo, que requer adições de até 60% em volume, para resfriar suficientemente a carga, requerendo mais volume para um mesmo delta de resfriamento e ainda tem de deve-se descontar algum calor gerado advindo de possíveis reações exotérmicas que sempre ocorrem nas condições de processo.

20 Em cada "riser", os hidrocarbonetos são craqueados, levando à deposição do subproduto coque sobre o catalisador, que perde parte de sua atividade. Após os "risers", uma corrente de hidrocarbonetos craqueados é separada do catalisador. Os hidrocarbonetos craqueados constituem-se no produto da reação e são enviados para sistemas de fracionamento.

25 O catalisador gasto é enviado a um vaso retificador para recuperação de alguns produtos da reação que do contrário seriam arrastados para o regenerador juntamente com o catalisador. Em seguida o catalisador é alimentado ao regenerador, onde se faz a combustão do coque depositado sobre as partículas de catalisador, com o objetivo de recuperar a atividade do catalisador e produzir partículas de catalisador regenerado a alta temperatura, cujo calor é em grande parte consumido no "riser" para atender à demanda térmica de aquecimento e vaporização da carga e pelas reações de craqueamento catalítico, predominantemente endotérmicas.

O catalisador utilizado para craquear a carga de hidrocarbonetos pode incluir qualquer dos catalisadores conhecidos que são usados na técnica de FCC. Os catalisadores preferidos são zeólitas devido a sua atividade intrínseca elevada e a sua resistência aos efeitos desativadores da exposição a vapor a alta temperatura e a metais. Normalmente as zeólitas estão dispersas em um carreador inorgânico poroso como sílica, alumina ou zircônio. O teor de zeólita no catalisador pode atingir 30% ou mais, em peso.

Embora o presente processo possa ser usado para cargas com diferentes teores de resíduo de carbono, asfaltenos e metais ele é especialmente dirigido para cargas de hidrocarbonetos que possuem diferentes teores de nitrogênio básico, ou seja, com pelo menos 200 ppm de diferença entre as cargas.

Cargas passíveis de serem processadas pelo presente processo são os gasóleos pesados de destilação direta, de vácuo e de coque, óleos desasfaltados, resíduos atmosféricos e resíduos de vácuo, usados isolados ou misturados em qualquer proporção.

Usualmente a carga A de hidrocarbonetos é composta por correntes de hidrocarbonetos pesados de ponto de ebulição entre 340°C e 560°C e °API entre 8 e 28.

Uma carga A típica para craqueamento conforme a invenção é um gasóleo pesado de vácuo de ponto de ebulição entre 380°C e 540°C e °API entre 15 e 22.

A carga B de hidrocarbonetos pesados compreende gasóleo pesado de vácuo, gasóleo pesado de destilação direta, resíduo atmosférico, resíduo de vácuo, óleo desasfaltado, isolados ou misturados em qualquer proporção.

A carga B de hidrocarbonetos com teores de nitrogênio básico prejudicial ao catalisador de 1000 a 3500 ppm de b) é geralmente uma corrente de hidrocarbonetos pesados de ponto de ebulição entre 340°C e 560°C e °API entre 8 e 28.

Uma carga B típica de hidrocarbonetos pesados é um óleo desasfaltado, com ponto de ebulição inicial de 320 a 390 °C e °API de 12 a 18.

As cargas A de hidrocarbonetos de a) e B de b) são introduzidas em

cada um dos "risers" 7 e 8 a temperaturas entre 100 e 450°C. Uma temperatura típica para introdução das cargas está entre 240 e 360°C.

Assim, conforme a invenção, a carga B com maior teor de nitrogênio básico prejudicial ao catalisador é encaminhada para um "riser" secundário 8, de menor vazão, permitindo que o catalisador, no "riser" principal 7, de maior vazão, permaneça com maior atividade catalítica.

Para evitar uma geração de coque excessiva no "riser" secundário 8, comprometendo a relação catalisador/óleo no "riser" principal 7, deve-se adicionar um fluido de resfriamento ou outra substância responsável pela remoção de calor no "riser" secundário 8. Tal fluido pode ser uma fração de hidrocarbonetos leve.

A seguir se descrevem as etapas do processo tendo por base a representação esquemática da FIGURA 1, em anexo, que não visa a limitar a abrangência da presente invenção, mas sim ilustrar um possível arranjo de processo baseado nas reivindicações efetuadas na presente invenção.

O processo de FCC da presente invenção consiste de um reator 1, um regenerador 3, duas zonas reacionais alongadas "risers", 7 principal e 8 secundário, que provêm duas zonas de conversão. A circulação de catalisador e o contato deste com a carga procedem conforme descrito a seguir.

Assim, do regenerador 3 se estendem dois tubos 4 e 5 que fazem passar catalisador regenerado quente para as zonas de conversão. O duto 5 faz passar catalisador para o trecho inferior 6 do "riser" principal, que é o duto 7. O duto 4 faz passar catalisador para o trecho inferior 9 do "riser" secundário, que é o duto 8. Gás fluidizante de arraste "gas lift", normalmente empregado em unidades de FCC, com o objetivo de acelerar o catalisador, é introduzido por meio dos dutos 11, sendo um duto para cada "riser", entrando em contato com o catalisador, nos trechos inferiores dos "risers", mantendo o catalisador em estado fluidizado. A distribuição do gás fluidizante de arraste nos trechos inferiores do "riser" é efetuada preferencialmente por um anel perfurado ou ainda por uma placa perfurada, dispositivos típicos de distribuição familiares aos conhecedores da arte.

O catalisador regenerado quente que deixa os dutos 4 e 5 estará

normalmente a uma temperatura na faixa de 650 a 760°C com uma faixa típica entre 680 até 732°C.

O tempo de residência das partículas de catalisador nos "risers" 7 e 8 varia entre 0,3 e 8 segundos, de preferência entre 1 e 5 segundos.

5 Cada "riser" 7 e 8 provê uma zona de conversão para o craqueamento da carga de hidrocarbonetos. A zona de conversão compreende um duto vertical para a condução pneumática da mistura de catalisador regenerado quente proveniente do regenerador com a carga. A carga é introduzida em cada "riser" 7 e 8, através de injetores 12 e 13. Antes do contato com o catalisador, a carga apresenta temperatura entre 100 e 450°C, preferencialmente entre 240 e 360°C.

10 Na parte superior de cada um dos "risers" 7 e 8 é feito o controle da temperatura de reação, em geral na faixa de 510 a 570°C, preferivelmente entre 520 e 560°C. Este controle é feito através de um dispositivo convencional de medida de temperatura, associado a um controlador e a um dispositivo de transmissão de sinal, que atua sobre uma válvula de controle.

15 A presente invenção estabelece que, dada uma unidade que processe uma mistura de diferentes cargas, como, por exemplo, misturas de gasóleo de vácuo e gasóleo de coque, tem-se que a carga mais rica em nitrogênio básico prejudicial ao catalisador, no caso, o gasóleo de coque, deve ser segregada e processada no "riser" 8, preferivelmente de menor diâmetro, em misturas que variem entre 95 e 40%, em volume, de gasóleo de coque, e 5 a 60%, em volume, de um fluido de resfriamento para remover calor no referido "riser".

20 Simultaneamente, o gasóleo de vácuo, no caso, a carga que tem de ser mais pobre em, pelo menos 200 ppm, de nitrogênio básico, deve ser alimentado no "riser" principal 7, preferivelmente de maior diâmetro, onde poderá ter uma conversão maximizada, em função de se estar evitando a neutralização dos sítios ácidos pelo nitrogênio básico altamente reativo presente no gasóleo de coque.

25 Ressalte-se que o valor de 200 ppm a menos de nitrogênio básico estipulado para a carga mais pobre destinada ao "riser" principal é apenas um limite referencial que começa a tornar atrativa a segregação de cargas para submetê-las ao novo processo. Entretanto, diferenças superiores a 200

ppm, tais como, por exemplo, 500, 1000, 1500 ppm, ou mais, são até preferíveis porque vão otimizar ainda mais a conversão e a seletividade do processo.

5 Em se tratando de cargas A e B constituídas de misturas de diferentes correntes, tem-se que a presente invenção pode ser aplicada, de forma a se segregar a mistura B de correntes de alto teor de nitrogênio básico prejudicial ao catalisador, em "riser" secundário 8, juntamente com a corrente leve responsável pela remoção de calor do "riser" secundário e alimentar a mistura A de correntes menos contaminadas no "riser" principal 7, de forma a manter o teor de nitrogênio básico nas correntes segregadas B, alimentadas no "riser" secundário 8, com, até 3500 ppm a mais do que o teor de nitrogênio básico presente nas correntes A alimentadas no "riser" principal 7.

15 A mistura reagida constituída pelo catalisador gasto e os vapores de hidrocarbonetos produzidos pela reação são então descarregados a partir da extremidade do "riser", passando através de dispositivo de separação de catalisador, localizado no interior do reator e não representado na FIGURA 1 por já ser de pleno conhecimento dos técnicos no assunto. O dispositivo de separação normalmente é do tipo ciclônico, mas qualquer arranjo de 20 separadores pode ser usado para remover catalisador gasto da corrente de produto. Os hidrocarbonetos escoam para o duto 10, sendo então dirigidos à seção de fracionamento e recuperação dos tradicionais produtos da unidade de craqueamento catalítico, enquanto as partículas de catalisador recobertas de coque (catalisador gasto), escoam para o retificador 2, onde 25 vapor, em contra corrente, remove os hidrocarbonetos adsorvidos na superfície do catalisador.

O catalisador gasto retificado passa para o regenerador 3, formando um leito fluidizado, onde ocorre a combustão típica do coque na superfície das suas partículas por contato com um gás oxigenado, usualmente ar, que 30 entra no regenerador 3 por uma entrada no fundo do regenerador. Separadores do tipo ciclone, instalados internamente ao regenerador, por simplicidade não representados, na FIGURA 1, removem partículas de catalisador arrastadas pelo gás de combustão, devolvendo-as para o leito de catalisador antes da saída do gás. A combustão do coque das partículas

de catalisador aquece o catalisador e os gases de combustão.

A presente invenção será agora ilustrada pelo seguinte exemplo que não deve ser considerado como limitativo da mesma.

### EXEMPLO 1

5 Em um exemplo típico, obtido através de testes em unidade piloto de FCC, simulando uma operação com dois "risers", com vazão de carga de 720g/h e cujos principais dados de operação encontram-se na TABELA 1 abaixo, comparam-se os resultados do craqueamento catalítico de uma carga composta de 70% de gasóleo de vácuo e 30% de óleo desasfaltado, que no sistema do estado da técnica é craqueada como uma mistura, enquanto no procedimento feito de acordo com a presente invenção, a carga é craqueada com segregação das cargas, em "risers" separados.

**TABELA 1**

DADOS	70% GOP + 30 % ODES (v/v) MISTURA - Caso A	GOP e ODES SEGREGADOS - Caso B
Temperatura de reação, °C	530	530
Relação C/O		
"Riser" 1 - principal	7,3	8,16
"Riser" 2 - secundário	7,3-	4,50
Temperatura de carga, °C		
"Riser" 1 - principal	225	220
"Riser" 2 - secundário	225	290
Rendimentos, % em peso		
Gás combustível	6,8	5,4
GLP	15,6	16,1
Gasolina	37,9	39,0
Óleo leve de reciclo (LCO)	15,7	17,6
Óleo decantado	17,6	15,0
Coque	6,4	6,9

15 A TABELA 1, na coluna correspondente ao Caso A, ilustrativo do estado da técnica, apresenta como carga da unidade a mistura de cargas sendo alimentada nos dois "risers" nas condições operacionais descritas na tabela. A temperatura de reação é 530°C. Em comparação, tem-se o Caso B, que é a proposta da invenção para craqueamento das cargas segregadas A e B, em "risers" separados, simultaneamente, mantendo-se a mesma



temperatura de reação em cada "riser", mas com temperaturas de cargas diferentes.

- 5 Em consequência da aplicação do processo da invenção observa-se um aumento nos rendimentos de GLP e gasolina e uma redução na produção de óleo decantado e gás combustível, desta forma maximizando a produção de derivados nobres. As diferenças de rendimentos entre o caso base (Caso A) e a opção da presente invenção (Caso B) estão resumidos na TABELA 2 a seguir.

**TABELA 2**

Rendimentos, % em peso	Diferenças de rendimentos do Caso B em relação ao Caso A, pontos %
GLP + Gasolina	+ 1,7
Gás Combustível	- 1,4
LCO	+ 1,9
Óleo Decantado	- 2,6

As principais características das cargas utilizadas no Exemplo encontram-se discriminadas na TABELA 3.

- 15 No Exemplo da invenção, além dos ganhos em gasolina e GLP, consegue-se uma redução em gás combustível e um aumento da conversão de fundos, pela redução de óleo decantado. O exemplo mostra que a alternativa de liberação dos sítios ácidos do catalisador alimentado no "riser" principal promove uma maior seletividade no craqueamento da carga principal.

- 20 Os ganhos de seletividade são possíveis conforme o processo da invenção já que a corrente B mais rica em nitrogênio básico prejudicial ao catalisador, ao ser colocada num "riser" secundário 8, de menor vazão, permite que se preserve o catalisador do "riser" principal 7, de maior vazão, possibilitando assim um aumento de conversão e maior seletividade.

- 25 Deve ficar bem claro que de acordo com os princípios da invenção vários aperfeiçoamentos e melhorias podem ser feitos, sempre dentro do espírito da invenção, no sentido de obter ainda maiores ganhos do que aqueles explicitados no relatório descritivo, tais modificações compreendendo modificar as temperaturas de reação em cada "riser" 7, 8 bem como resfriar a base do "riser" secundário 8 com um fluido como água,

para aperfeiçoar a remoção de calor e aumento de circulação.

**TABELA 3**

Propriedades	Cargas		
	GOP	Mistura (% v/v) GOP (70) + ODES (30)	ODES
Densidade, °API	17,8	17,8	16,3
Densidade a 20/4°C	0,9442	0,9443	0,9535
Ponto de Anilina, °C	90,2	92,6	109,8
Destilação ASTM D-1160, °C			
PIE	397,3	397,2	359,0
5% vol.	412,3	416,9	477,8
10% vol.	429,5	433,1	517,6
20% vol.	451,2	450,4	555,5
50% vol.	485,5	489,8	-
80% vol.	52,4	534,3	-
Nitrogênio total, ppm	3100	3200	3400
Nitrogênio básico, ppm	1099	1172	1369
Resíduo de Carnono Ramsbottom, % peso	1,03	1,13	4,00
Insolúveis em pentano, % peso	0,1	0,1	<0,05
Enxofre, % peso	0,66	0,72	0,79
Poliaromáticos, % peso	8,05	7,96	8,00
Viscosidade cinemática, cSt			
A 60°C	177,7	203,6	-
A 82°C	-	-	448,5
A 90°C	-	-	-
A 100°C	26,8	29,3	170,5
Carbono 13, RMN (1)			
Carbono, %	19,196	-	17,30
Carbono saturado, %	80,804	-	82,70
Carbono - hidrogênio, %	8,023	-	6,786
Carbono - metila, %	1,121	-	0,840
Carbono - alquila, %	6,050	-	5,316
Carbono, B, %	4,002	-	4,358

Carbono/hidrogênio	0,552	-	0,547
n-alcanos lineares. %	15,783	-	23,059
n-alcanos aromáticos, %	11,012	-	
Metais, ppm			
Níquel	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Vanádio	1,6	1,8	4,0
Sódio	1,4	2,0	2,8

Obs.: (1) Ressonância magnética nuclear.

- As considerações e os resultados do Exemplo 1 acima comprovam que o processo da invenção proporciona uma otimização nas taxas de conversão e seletividade do craqueamento quando segrega a corrente mais rica em nitrogênio básico prejudicial ao catalisador para injetá-la num "riser" de menor vazão 8, porque deixa o catalisador do "riser" principal 7 mais ativo atuar por mais tempo numa carga de maior vazão e com uma menor quantidade de nitrogênio básico.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para craqueamento catalítico fluido de cargas de hidrocarbonetos com altos teores de nitrogênio básico, em UFCC de "risers" múltiplos, operando com cargas A e B, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- a) colocar em contato com um catalisador zeolítico, no "riser" principal 7 da UFCC, uma carga A de hidrocarbonetos que possua um teor de nitrogênio básico pelo menos 200 ppm inferior ao da carga B que está sendo processada, em "riser" secundário 8 da mesma UFCC;
- b) simultaneamente, colocar em contato com o mesmo catalisador zeolítico de a), no dito "riser" secundário 8 da UFCC, uma carga B de hidrocarbonetos que compreende uma mistura composta por 95 a 40%, em volume, de correntes de hidrocarbonetos com teores de nitrogênio básico prejudicial ao catalisador de 1000 a 3500 ppm, e 5 a 60%, em peso, de um fluido de resfriamento capaz de aumentar a circulação desse "riser" secundário e resfriar o regenerador, para ajustar o balanço térmico da UFCC e manter a circulação de catalisador no "riser" principal, em níveis adequados, de forma que a relação catalisador/óleo permaneça na faixa de 4,5 a 8,5;
- c) manter a operação da UFCC dentro das condições de craqueamento catalítico;
- d) recuperar em 10, produtos de reação craqueados com aumento da conversão de fundos, maior proporção de gasolina e GLP, ao mesmo tempo com menor proporção de coque e gás combustível.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a UFCC compreende dois "risers", um principal e um secundário.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a UFCC compreende três "risers", sendo um principal e dois secundários.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a carga A de hidrocarbonetos de a) ser composta por correntes de hidrocarbonetos pesados de ponto de ebulição entre 340°C e 560°C e °API entre 8 e 28.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por as correntes de hidrocarbonetos pesados de A compreenderem gasóleo pesado de vácuo, gasóleo pesado de destilação direta, resíduo atmosférico, resíduo de

vácuo, óleo desasfaltado, isolados ou misturados em qualquer proporção.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a corrente de hidrocarbonetos pesados de A ser um gasóleo pesado de vácuo de ponto de ebulição entre 380°C e 540°C e °API entre 15 e 22.

5 7. Processo de acordo com as reivindicações 4, 5 e 6, caracterizado por as correntes de hidrocarbonetos pesados de A compreenderem correntes isoladas e misturas entre correntes que possuem teores de nitrogênio básico entre 200 e 3500 ppm a menos que a carga B que está sendo processada em "riser" secundário 8 da mesma UFCC.

40 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a carga A de hidrocarbonetos possui um teor de nitrogênio básico pelo menos 500 ppm inferior ao da carga B que está sendo processada em "riser" secundário 8 da mesma UFCC.

15 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a carga A de hidrocarbonetos possui um teor de nitrogênio básico pelo menos 1000 ppm inferior ao da carga B que está sendo processada em "riser" secundário 8 da mesma UFCC.

20 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a carga A de hidrocarbonetos possui um teor de nitrogênio básico 3500 ppm inferior ao da carga B que está sendo processada em "riser" secundário 8 da mesma UFCC.

25 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador ser uma zeólita de tipo convencional para processos de FCC de cargas pesadas contendo nitrogênio básico, com cerca de 30% de zeólita dispersa em carreador inorgânico poroso.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a corrente B de hidrocarbonetos com teores de nitrogênio básico prejudicial ao catalisador de 1000 a 3500 ppm de b) ser uma corrente de hidrocarbonetos pesados de ponto de ebulição entre 340°C e 560°C e °API entre 8 e 28.

30 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por as correntes B de hidrocarbonetos pesados compreenderem gasóleo pesado de vácuo, gasóleo pesado de destilação direta, resíduo atmosférico, resíduo de vácuo, óleo desasfaltado, isolados ou misturados em qualquer proporção.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por a corrente B de hidrocarbonetos pesados ser um óleo desasfaltado, com ponto de ebulição inicial de 320 a 390 °C e °API de 12 a 18.

5 15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o fluido de resfriamento em "riser" secundário 8 de b) ser uma corrente de hidrocarbonetos leves com ponto de ebulição de 32 a 350°C e densidade a 20/4°C entre 0,7 e 1.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o fluido de resfriamento do "riser" secundário 8 de b) ser uma corrente inerte.

10 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por a corrente inerte ser água em proporção entre 5 e 10 % da corrente total B.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as cargas A de hidrocarbonetos de a) e B de b) serem introduzidas em cada um dos "risers" 7 e 8 a temperaturas entre 100 e 450°C.

15 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por as cargas de hidrocarbonetos de A de a) e B de b) serem introduzidas em cada um dos "risers" 7 e 8 a temperaturas entre 240 e 360°C.

20. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as temperaturas de reação nos "risers" 7 e 8 serem controladas entre 510 e 570°C.

20 21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por as temperaturas de reação nos "risers" 7 e 8 serem controladas entre 520 e 560°C.

25 22. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador regenerado quente que sai do regenerador para entrar nos "risers" 7 e 8 estar a temperaturas entre 650 e 750°C.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o catalisador regenerado quente que sai do regenerador para entrar nos "risers" 7 e 8 estar a temperaturas entre 680 e 732°C.

30 24. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o tempo de residência das partículas de catalisador, nos "risers" 7 e 8 variar entre 0,3 e 8 segundos.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado por o tempo de residência das partículas de catalisador, nos "risers" 7 e 8 variar entre 1 e 5 segundos.

**RESUMO**  
**PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE**  
**HIDROCARBONETOS COM ALTOS TEORES DE NITROGÊNIO**  
**BÁSICO**

5        É descrito um processo para craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos com altos teores de nitrogênio básico, onde cargas A e B de hidrocarbonetos com diferentes teores de nitrogênio básico são injetadas de modo segregado, em "risers" diferentes de uma UFCC de "risers" múltiplos, que possua pelo menos dois "risers". A injeção das cargas é feita  
10 de forma que a carga A, a ser injetada no "riser" de maior volume – "riser" principal 7 – possua um teor de nitrogênio básico pelo menos 200 ppm inferior ao do teor da carga B a ser injetada no "riser" de menor volume –  
"riser" secundário 8.